

**LEAD STORAGE BATTERY**

Patent Number: JP2297864  
Publication date: 1990-12-10  
Inventor(s): HOSHIHARA NAOTO; others: 02  
Applicant(s):: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2297864  
Application Number: JP19890118917 19890512  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/68  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To improve the charging acceptability of a maintenance free battery by providing a specified Pb-Sb-Sn-Cu alloy layer on the surface of a grid material made of the specified Pb-Ca group alloy.  
**CONSTITUTION:**A grid obtained by providing a Pb-Sb-Sn-Cu alloy layer including Sb (antimony) at 0.8-50wt.%, Sn at 1.0-10wt.%, Cu at 0.001-0.1wt.% and Pb at residual percentage on the surface of a grid material made of the Pb-Ca group alloy including Ca at 0.02-0.15wt.%, Sn at 0-5.0wt.% and Pb at residual percentage is used. Sb and Cu in the Pb-Sb-Sn-Cu alloy layer are adsorbed to the active material of the positive electrode during the use to restrict bulking large of the active material and form the fine crystal structure. The maintenance performance is maintained, and while the charge acceptability can be improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-297864

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月10日

H 01 M 4/68

A

6821-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 平1-118917

⑰ 出 願 平1(1989)5月12日

⑱ 発 明 者 星 原 直 人 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 鈴 井 康 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 高 見 宣 行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

鉛蓄電池

## 2. 特許請求の範囲

- (1) カルシウム(Ca)を0.02~0.15wt%、スズ(Sn)を0~5.0wt%含み、残部が鉛(Pb)からなるPb-Ca系合金製の格子体表面に、アンチモン(Sb)を0.8~5.0wt%、Snを1.0~1.0wt%、銅(Cu)を0.001~0.1wt%含み、残部がPbからなるPb-Sb-Sn-Cu合金層を有することを特徴とした鉛蓄電池。
- (2) Caを0.05~0.12wt%、Snを0.1~1wt%含み、残部がPbからなるPb-Ca-Sn合金を母材とし、その片面あるいは両面に、上記Pb-Sb-Sn-Cu合金層を有する鉛合金製エキスパンド格子体を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。
- (3) Pb-Ca-Sn合金の母材表面に、厚み比率が母材合金の0.1以下の薄い層からなるPb-Sb

-Sn-Cu合金層を有する格子体を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は鉛蓄電池に関するものであり、とくに、自動車用メンテナンスフリー形鉛蓄電池の、低電圧充電受入れ性能を改善するものである。

## 従来の技術

自動車、とくに一般乗用車の普及とともに、自動車用鉛蓄電池に対しても保守管理の不要なメンテナンスフリー化が要求されるようになってきた。その為、自己放電が少なく、液べりの少ないメンテナンスフリー形電池用の格子合金として、Pb-Ca系合金が実用化されてきた。

また、近年のカーエレクトロニクスの発展により、電装品の装増が増え、電池に対する負荷が増大してきている。さらに、エンジンルーム内が厳密になるとともに、自動車の増加で交通渋滞が重なり、電源としての電池が高温状態下で使用され

ることが多くなってきた。このように、自動車用鉛蓄電池は電気負荷が増加し、環境温度が高くなり、非常に苛酷な条件で使われるようになってきた。

そのため、Pb-Ca系合金を格子に用いてメンテナンスフリー性を有しながら、耐久力を高めるために、Pb-Ca-Sn三元合金製の圧延シートを格子に用いて耐食性を高めたり、格子断面積を大きくしたり、活物質を増やし、さらに活物質で格子を包み込む構造を採るなどの手段が開発されてきた。

一方、高温雰囲気中の電池のダメージを抑制するために、レギュレータの設定電圧を低くして過充電になるのを防ぐ手立てが取られることもある。

なお、レギュレータの電圧は周囲温度が高くなると、センサでこれを検知して自動的に低下するような補正が働くようになってきている。さらに、高温になる車両では電池が高温になるのを防ぐために、遮蔽板を採用しているものもある。

発明が解決しようとする課題

系合金のメンテナンスフリー性能を維持しながら、充電受入れ性を改善するものである。

とくに、Caを0.05～0.12wt%、Snを0.1～1wt%含み、残部がPbのPb-Ca-Sn合金を母材として、その片面あるいは両面に、前記のPb-Sb-Sn-Cu合金層を上記Pb-Ca-Sn合金の厚みに対する比率で0.1以下に薄く配した鉛合金シートをエキスパンド加工して、格子体を用いることにより、メンテナンスフリー電池の充電受入れ性を向上させるものである。

格子体表面層に異種合金製の薄層を形成する方法としては、母材合金板と異種合金箔とを重ね合わせて冷間又は熱間圧延する方法、あるいは母材合金格子体に異種合金を電析させるなどがある。

なお、本発明の格子体は正極、負極両方に用いてもよいが、正極だけに用いたほうがメンテナンス性能の低下がほとんど見られないので、メンテナンス性能を重視する場合は、異種合金層を有する格子体は正極用に用い、負極用はPb-Ca-Sn合金格子体を用いるとよい。

このように市場の強い要望であるメンテナンスフリー性能をPb-Ca系合金の開発で達成するとともに、苛酷な使用条件に対する耐久力も高められてきた。そして、車両設計からも工夫が施されているが、低電圧での充電受入れ性能は未だ十分に満足のゆくものではなかった。

本発明は、鉛蓄電池のメンテナンスフリー性を維持しながら、低電圧充電受入れ性能を改善するものである。

すなわち、電気負荷が増大する中でレギュレータ電圧が低く設定されても、十分に充電できるように充電受入れ性を一層高めるものである。

課題を解決するための手段

本発明は、カルシウム(Ca)を0.02～0.15wt%、スズ(Sn)を0～5.0wt%含み、残部が鉛(Pb)からなるPb-Ca系合金製の格子体表面に、アンチモン(Sb)を0.8～5.0wt%、Snを1.0～10wt%、銅(Cu)を0.001～0.1wt%含み、残部がPbからなるPb-Sb-Sn-Cu合金層を有する格子体を用いることにより、Pb-Ca

作用

このように本発明は、Pb-Ca系合金格子体の表面層にPb-Sb-Sn-Cu合金層を有した格子体を用いることにより、Pb-Ca系合金格子体のメンテナンス性能を維持しながら、充電受入れ性を向上させるものであり、とくに、低電圧での充電性能を高めるものである。

格子体表面に形成されたPb-Sb-Sn-Cu合金層中のSb、Cuは使用中に正極活物質に吸着されて、活物質の粗大化を抑制し、微細な結晶構造を構成する。この微細な結晶を保つことにより、低電圧で充電しても、高効率で充電されるものと考えられる。

また、充放電サイクルをくり返し行くと、負極活物質は収縮して、表面積が小さくなっていく。その結果、一定電圧で充電する場合の正極の充電効率を阻害する傾向がある。このような現象に対しても、極くわずかな量のSb、Cuが負極活物質に析出することにより、正極の充電効率への影響を抑制する働きがあるものと考えられる。

以上のように、本発明は格子体表面に配された Sb および Cu が正極活物質あるいは負極活物質に分散されて、充電効率を高めていると思われる。

また、この格子体表面の合金に Sn が含まれることで一層高効率な充電受入れ性が認められた。合金中に Sn を存在させることにより、Sb、Cu の遊離を促進するよう働きがあると思われる。

一方、格子体表面の合金層は非常に薄く、Pb-Ca 系合金母材の厚みに対してその比率は10%以下である。格子体の電気化学特性は Pb-Ca 系合金の特性を有しており、高い水素過電圧を有している。そのため、本発明の電池は自己放電が少なく、電解液の減少も少ない、Pb-Ca 系合金のもつ優れたメンテナンスフリー性能を維持している。

なお、格子体表面層の Sb の量は 0.8 wt % 未満では本発明の充電効率を高める顕著な効果が認められなかった。また、5.0 wt % を越えると、Sb の負極への析出量が急増するなどにより、電解液の減液速度が増加し、メンテナンス性能が低

下するので、メンテナンスフリーを要望される分野へは適していない。

さらに、0.001~0.1 wt % と微量の Cu を含有させることで、とくに充放電をくり返したときの負極の充電電位を一定に保って寿命末期まで優れた充電効率を維持させるものと考えられる。Cu の量が 0.001 wt % 未満では充放電サイクル中の効果は確認できなかった。また、逆に 0.1 wt % を越えると、メンテナンス性能が減少するので好ましくない。

母材合金には 0.02~0.15 wt % の Ca を含有させることで優れたメンテナンス性能を発揮する。その量が 0.15 wt % を越えると耐食性が低下するので好ましくない。また、5.0 wt % 以下の Sn を加えることにより、さらに耐食性が向上する。とくに、0.05~0.12 wt % の Ca と 0.1~1.0 wt % の Sn を有する Pb 合金製の冷間圧延シートを加工したエキスパンド格子を用いることで、優れたメンテナンスフリー性能を発揮する。

#### 実施例

つぎに、実施例により本発明の構成と効果について説明する。

Pb-0.07 wt % Ca-0.25 wt % Sn 合金を用いて、厚さ 10 mm、幅 80 mm の連続鋳造板をつくり、母材とした。

この母材合金板に厚さ 0.1 mm の Pb-5.0 wt % Sb-5.0 wt % Sn-0.02 wt % Cu の合金箔を重ね合わせて、冷間圧延を行い、表面に異種合金層を有する圧延シートを作った。そして上記圧延シートをエキスパンド加工して活物質を充填し、正極板を作った。

上記正極板と Pb-0.07 wt % Ca-0.25 wt % Sn 合金の母材を用いた負極板とをポリエチレンの多孔性シートセパレータを介して、極板群を構成し、電池(A)を組み立てた。

比較例として、Pb-0.07 wt % Ca-0.25 wt % Sn の合金母材を用いた正極板と負極板を使って、電池(B)を組み立てた。

これらの電池(A)、(B)を用いて低電圧充電の充放

電サイクル寿命試験を行った。試験は放電を 2.5 A で 10 分間行い、充電を 13.5 V の定電圧で 20 分間(最大電流 2.5 A)行う充放電を 1 サイクルとした。そして、240 サイクルごと 300 A で 30 秒間放電した。この 30 秒目の電圧が 7.2 V 以下になったときを寿命とした。

第 1 図に充放電サイクル寿命試験の結果を示す。

図から明らかなように本発明の電池(A)は優れた寿命性能を有している。一方、比較に用いた従来電池(B)は短寿命であった。この寿命になった従来電池(B)を 10 A の定電流で 10 時間充電した後、300 A で放電を行った。その結果、30 秒目電圧が 9.2 V で同じサイクルでの本発明の電池(A)の 9.8 V に比べれば、低下しているが、まだ十分使用できる容量があった。

つぎに、これらの電池(A)、(B)を分解し、極板の劣化状態を調べた。本発明の電池(A)の極板は活物質の軟化が進行しており、寿命状態であった。ところが、従来電池(B)の極板は劣化が少なく使用可能な状態であった。

上記試験結果から、本発明の電池(A)は低電圧充電のサイクルをくり返しても、活物質が劣化して寿命になるまで極板を十分に活用していた。しかし、従来電池(B)は極板の劣化ではなく、充電不足による容量低下であった。

なお、充放電サイクル中の電解液の減少量は本発明の電池(A)も従来電池(B)と同様に少なかった。

#### 発明の効果

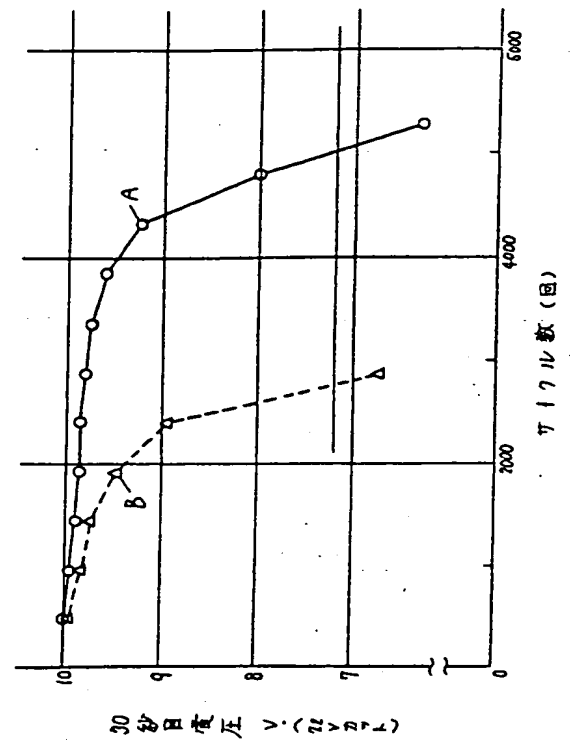
このように本発明の鉛蓄電池は優れたメンテナンス性能を有しながら、低電圧充電条件においても優れた充電効率を発揮するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の鉛蓄電池の充放電サイクル試験結果を示す。

A……本発明の電池、B……従来例の電池。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝ほか1名



第1図